

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324067

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 2 C E W		C 0 8 J 9/26	1 0 2 C E W
B 0 1 D 71/32			B 0 1 D 71/32	
C 0 8 K 3/36 5/10	K J F		C 0 8 K 3/36 5/10	K J F
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-142633

(22) 出願日 平成8年(1996)6月5日

(71) 出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72) 発明者 辻 聡 一

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社商品研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂多孔質体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 二次電池のように、多孔質体を介した双方の液相の間で化学反応が起こる場合に最適な内部構造を持ち、耐薬品性や長期耐久性に優れたフッ素樹脂多孔質体の製造方法を提供する。

【解決手段】 この多孔質体の製造方法は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びビニリデンフルオライドの共重合体、沸点又は分解点が200℃以上のエステル系化合物、及び平均粒径100μm以下の酸化けい素系化合物からなるマトリックスを成形した後に、エステル系化合物を有機溶剤によって抽出するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体100重量部、沸点又は分解点が200℃以上で、溶解度パラメーターが8.0～11.0であるエステル系化合物5～300重量部、及び平均粒径100μm以下の酸化けい素系化合物10～150重量部からなるマトリックスを成形した後に、エステル系化合物を有機溶剤によって抽出することを特徴とするフッ素樹脂多孔質体の製造方法。

【請求項2】エステル系化合物が、アジピン酸エステル系ポリエステル、アジピン酸ジオクチル、あるいは両者の混合物であることを特徴とする請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、水質処理、二次電池、酵素精製等においてフィルター及びセパレーターとして機能するフッ素樹脂多孔質体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、液媒中の粒子を除去する場合は、膜孔径より大きな分子は膜を通過できないという、いわゆる、ふるい機構が支配的な精密ろ過膜（孔径は 10^{-6} ～ 10^{-4} m）や限外ろ過膜（孔径は 10^{-7} ～ 10^{-6} m）等の分離膜（多孔質膜）あるいは多孔質フォーム（以下、両者を「多孔質体」という。）を用いている。そして、多孔質体をフィルターとして用いる場合は、液圧が、かかるためにモジュールにするなどして多孔質体を強化して使用し、セパレーターとして用いる場合は、液圧が、かからないため多孔質体をそのままの状態で使用している。多孔質体は多くの場合、高分子マトリックスから種々の方法で製造される。例えば、①高分子マトリックスの主成分である粉体を部分的に融着した状態で焼結させる焼結法、②二種類以上の化合物を含む高分子マトリックスから得られたシート状物を延伸する延伸法、③高分子マトリックスから得られたシート状物に機械的あるいは物理的な処理を施す機械・物理法、④溶解又は分解する化合物を混合した高分子マトリックスを抽出処理する抽出法、が代表的である。なお、これらの製造方法には、高分子マトリックスの素材等により前処理や後処理が適宜施される。

【0003】各製造方法によってできる空隙の構造は、分離性能に影響を与えるので、多孔質体を使用する目的にあわせて、多孔質体の製造方法を選ぶ必要がある。例えば、多孔質体上に付着したケーキの抵抗が支配的となる水質浄化等の用途に使用する場合は、多孔質体自身の透過抵抗が小さくなるように、空隙の構造を単純にする。従って、この場合は延伸法や機械・物理法が適している。それに対し、多孔質体を介した双方の液相の間で化学反応が起こる二次電池等に使用する場合は、多孔質

体内の空隙を化学反応が進行するユニットとして機能させる必要があるため、空隙の構造は複雑である方がよい。従って、この場合は、複雑な構造の空隙を形成することができる焼結法と抽出法が適している。焼結法によってできる多孔質体は図1に、可溶性粉末を用いた抽出法によってできる多孔質体は図2に、液剤を用いた抽出法によってできる多孔質体は図3又は図4に示すような構造をもち、いずれも液媒の流路となる空隙の構造が複雑で、透過の際の抵抗が高い。従って、両法による多孔質体の分離性能は、孔径、孔数に加えて空隙の構造により決定される。なお、図3と図4に示す構造のうちいずれになるかは、高分子と液剤との相溶性によって決定され、相溶性が良いと図3に示すような構造になり、相溶性が悪いと図4に示すような構造になる。両法のうち、焼結法は、その特性上、バッチ式の処理しかできないため、この方法で多孔質体を工業的に生産するのは困難である。一方、抽出法は、多孔質体を連続的に生産することができるため、工業的に適している。具体的には、ポリエチレン系多孔質体が、抽出法を利用して工業的に広く製造されている。なお、抽出法は可溶性粉末を用いるよりも、可溶性液剤を用いる方が抽出時の効率がよい。上記のポリエチレン系多孔質体では液剤であるDOP等を用いている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、先端技術分野における製品の高純度化や高精密度化等にもとまって、これを支える多孔質体、特に、空隙の構造が複雑な多孔質体に対して、耐薬品性や長期耐久性といった特性への要求がますます高まってきている。ところが、現在、複雑な空隙をもつ多孔質体の製造方法である抽出法を利用して、大規模に製造されているポリエチレン系多孔質体では、その特性上、上記の要求に応えることができない。そのため、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性等の点で、他の熱可塑性樹脂には見られない高度な特性をもっているフッ素樹脂の多孔質体を工業的に製造し、提供することが期待されている。しかしながら、フッ素樹脂は、上記のような優れた特性を有するものの、加工が難しいことからフッ素樹脂の多孔質体の量産は困難な状況にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記期待に応えるべく、鋭意研究した結果、次のような予想外の事実を見いだした。すなわち、抽出法によりフッ素樹脂の多孔質体を製造、量産するためには、フッ素樹脂は、①親和性を有する液剤が存在すること、②抽出する液剤の沸点又は分解点以下の温度で加工ができること、③抽出時に空隙の核となるフィラーが十分に添加できる粘度特性を有すること、といった条件を満たすことが必要であるが、このような条件を具備するフッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体（以下、「THV」とい

う。)であること、また、液剤は、①抽出が可能なこと、②成形するのに問題のない沸点又は分解点(200℃以上)であること、③安価であること、が条件となるが、この条件を満たす液剤は熱可塑性樹脂用の可塑剤、特に、エステル系化合物(エステル系可塑剤)であること、さらに、空隙を形成するためには、酸化けい素系化合物の微粒子の添加が適当である、という事実である。本発明は、この知見に基づいてなされるに至ったものである。すなわち、本発明は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体100重量部、沸点又は分解点が200℃以上で、溶解度パラメーターが8.0~11.0であるエステル系化合物(アジピン酸エステル系ポリエステル、アジピン酸ジオクチル、あるいは両者の混合物等)5~300重量部、及び平均粒径100 μ m以下の酸化けい素系化合物10~150重量部からなるマトリックスを成形した後に、エステル系化合物を有機溶剤によって抽出することを特徴とするフッ素樹脂多孔質体の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で使用するフッ素樹脂、液剤並びに微粒子について、まず説明する。液剤の選択基準としては上記のとおりであるが、この基準を満たすものには、フタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、及びピロメリット酸エステル系可塑剤等のエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、パラフィン系可塑剤、塩素化パラフィン系可塑剤等が該当する。そして、この中からいずれかの液剤を選択してフッ素樹脂を任意の形状に成形するには、成形上、200℃以下の融点を有するフッ素樹脂を選定する必要がある。フッ素樹脂の中で200℃以下の融点を示すものには、ポリビニリデンフルオライド(PVDF:融点は150~180℃)とTHV(融点は120~180℃)とがある。両者のうち、PVDFは、多孔質体になると脆くなり、物性が不十分であった。それに対し、熱可塑性エラストマーであるTHVは、多孔質体にしても脆くならなかった。そこで、本発明では、フッ素樹脂としてTHVを使用する。

【0007】THVは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデンフルオライドの共重合体で、現在、住友スリーエム株式会社からTHV200、THV300、THV400、THV500等が商品化されている。THVは他のフッ素樹脂と同様に、耐薬品性や耐候性等に優れ、これら特性は他の高分子群から抜きでている。また、THVは、9.3から9.4の範囲の溶解度パラメーター(SP値)を示し、三種類のモノマーの構成比によって融点や柔軟性等の物性が変化する。特に、融点に関しては、一番低いTHV200の120℃のものからTHV500の180℃のものまであり、これらは200℃以下の温度下で塑性変

形や他の化合物との混練ができる。本発明では、THVは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデンフルオライドの共重合体であればよく、場合によっては、融点等の物性が異なる複数のグレードのものからなる混合物であってもよい。

【0008】発明者は、上記の基準を満たす液剤のうち、THVとの混合が可能な液剤について種々検討した結果、SP値が8.0~11.0の範囲のエステル系化合物はTHVと親和性があるために混合できることが見いだされ、沸点又は分解点が200℃より低ければ混練又は成形時に気化して不向きであるが、200℃以上であれば、気化によって加工が疎外されず、THVとの混合や混練が可能であった。具体的には、フタル酸ジオクチル(DOP:SP値は8.9、沸点は220℃)、フタル酸ジメチル(DMP:SP値は10.5、沸点は282℃)、フタル酸ジエチル(DEP:SP値は9.9、沸点は296℃)、フタル酸ジブチル(DBP:SP値は9.4、沸点は227℃)、アジピン酸ジオクチル(DOA:SP値は8.6、沸点は335℃)、アジピン酸エステル系ポリエステル(既存化学物質番号7-999:SP値は8.7から9.5、分解点は210℃以上)等の液剤を、180~200℃の温度範囲下でTHVと混合することに成功した。従って、本発明で使用する液剤はSP値が8.0~11.0の範囲で、かつ、沸点又は分解点が200℃以上のエステル系化合物であればよく、これには異なった複数のエステル系化合物からなる混合物を含んでもよい。また、上記のアジピン酸エステル系又はアジピン酸ポリエステルについては、分子構造や分子量に関して特に限定はなく、場合によっては異なった複数のアジピン酸エステル系又はアジピン酸ポリエステルからなる混合物であってもよい。また、抽出時の合理性を考えると、エステル系化合物は10~80℃の範囲で液体であるものが望ましい。また、エステル系化合物の添加量については、THV100重量部に対して、5重量部~300重量部、望ましくは50~200重量部とする。5重量部を下回ると多孔質体を得るには不十分で、300重量部を超えると混練物を得ることができないからである。なお、エステル系化合物の添加量は多孔質体の孔径と空隙率を決定するファクターであり、用途に応じて上記の範囲内で適宜決定する。

【0009】次に、本発明に使用する微粒子について述べる。一般に、多孔質体の空隙は、樹脂、液剤及び微粒子からなる混合物が液剤を失うときに、樹脂と微粒子との界面が開裂することで形成するが、その形成のためには、樹脂と微粒子とが非接着性であることを必須条件とする。この必須条件は、本発明においても例外ではなく、空隙形成の目的で添加する微粒子は、THVと非接着性である必要がある。また、THVは、撥水性を呈する物質であるために、フィルターあるいはセパレーターとして水系液体を処理するには親水性を付与する必要がある。

あるが、親水性は微粒子の添加により付与することができる。さらに、本発明は、特に、耐薬品性や長期耐久性等の特性が向上した多孔質体の製造・提供を目的とするものである以上、添加する微粒子も耐久性等の特性に優れたものでなければならない。また、当然、液剤であるエステル系化合物に不溶でなければならない。このように、本発明で使用する微粒子の選択域は限定され、これら条件を満たすものとして、酸化けい素系化合物の微粒子を選択するに至った。

【0010】本発明で使用する酸化けい素系化合物の微粒子としては、湿式シリカ、乾式シリカ、けい砂の微粉末等が例示される。粒子の平均粒径については、これが $100\mu\text{m}$ を上回ると空隙の形成が複雑にならないので、これ以下のものを使用する。取扱い上の理由から、望ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ である。なお、上記の粒径範囲は、シリカの場合に限って、平均粒径が数nmから 100nm 程度の一次粒子が凝集してなる二次粒子あるいは三次粒子の平均粒径を示す。また、粒子の添加量については、 10 重量部を下回ると多孔質体を得るのに不十分で、 150 重量部を上回ると多孔質体としたときに物性が不十分となったり混練が困難になるため、望ましくは $20\sim 100$ 重量部である。なお、液剤の添加量は、多孔質体の孔径と空隙率を決定するファクターであり、用途に応じて $10\sim 150$ 重量部の範囲で適宜決定する。

【0011】本発明は、上記のTHV、エステル系化合物及び酸化けい素系化合物からなる高分子マトリックスを成形した後に、エステル系化合物を有機溶剤によって抽出してフッ素樹脂多孔質体を製造するものである。この方法は、以下のような三つの工程からなる。第一の工程は、THV、エステル系化合物、及び酸化けい素系化合物の微粒子の三者からなる混合物を調製する工程である。この混合物は、ニーダー、二本ロール等の混練機により、THVの融点あるいは軟化点以上の温度下での混練によって得ることができ、押出成形機や二本ロール等のように混練と同時に成形の機能を持っていれば、成形を兼ねることもできる。なお、混合の際、THV、エステル系化合物、及び微粒子の三者を同時に混練機に投入したり、あるいは、あらかじめニーダー等によってエステル系化合物と微粒子とを混合物としておいて、THVとともに混練機に投入するなど、本発明における混練工程のプロセスは問わない。

【0012】第二の工程は、混合物をフラットなシート状、凹凸を有するシート状あるいは円筒状等の成形体へ

と加工する工程である。この工程は、第一工程で目的とする形状が得られていれば省略してもよく、この工程を要する場合は、エンボス、プレス、圧延等を施せばよい。なお、本発明における成形加工の方法には特に限定はなく、用途に合わせて適宜選択すればよい。

【0013】第三の工程は、エステル系化合物を抽出する工程で、有機溶剤に浸漬することにより行う。上記のエステル系化合物を抽出する溶剤としては、トルエン、ヘキサン、ベンゼン、ゴム揮発油等が挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されず、工程における合理性によって適宜選択すればよい。また、抽出の方法についても、特に限定はない。抽出後において、多孔質体に残存する有機溶剤を除去するのに乾燥を要するが、自然乾燥あるいは加熱や送風による強制乾燥の手段をとることは任意である。また、必要に応じて裁断や穴あけ等の後処理を施すことも任意である。

【0014】このようにして、複雑な構造の空隙をもつ多孔質体を得られるが、空隙の構造は、エステル系化合物の種類等によって決定される。例えば、抽出前までエステル系化合物とTHVの相分離がなければ、図3に示すような構造の多孔質体を得られ、抽出前に一部のエステル系化合物が、THVと相分離を起こして海島構造になった状態で、相分離した液相を抽出すると図4に示すような構造の多孔質体を得られる。この相分離はTHVに添加するエステル系化合物の量により決定され、エステル系化合物の添加量がTHVにおける飽和量を上回ると相分離して、図3に示すような構造の多孔質体となり、添加量が飽和量を下回ると相分離せず、図4に示すような構造を持つ多孔質体となる。

【0015】

【実施例】次に、具体的に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0016】

【実施例1】室温にて加圧ニーダーで、表1に示した配合組成の混練物1-1、1-2及び1-3を得た。なお、シリカ粒子は、一次粒子の平均粒径が 16nm 、凝集粒子の平均粒径が $9\mu\text{m}$ であるニップシールLP（日本シリカ工業社製 商品名）、アジピン酸ポリエステルは、アジピン酸ポリエステル系液剤：PN-220（旭電化工業社製 商品名）を使用した。

【0017】

【表1】

混 練 物	1 - 1		1 - 2		1 - 3	
配 合 組 成 (重 量 部)	デカリン	100	DOP	100	アジピン酸 ポリエステル	100
	シリカ粒子	50	シリカ粒子	50	シリカ粒子	50
液 剤	デカリン (沸点 194°C)		DOP (沸点 220°C)		アジピン酸 (分解点 210°C)	

【0018】次に、約 160°C に温度調節した二本ロー

ルにて、THV：THV200（住友スリーエム社製

商品名) 100重量部と上記三種類の混練物150重量部との混合分散を試みたが、混練物1-1はデカリンの揮発が多く作業が困難なために中止し、混練物1-2及び1-3からは厚さが約1mmの半透明なシート状物を得た。混練物1-2からのシートはブリードしており液剤とTHVが相分離していると考察でき、混練物1-3はブリードせず液剤とTHVが相分離していないと考察できる。この結果、デカリンは沸点が低いために本発明における液剤として不適であることがわかった。なお、混練物1-2及び1-3から得たシート状物を、室温にてバットに入れたトルエンに3時間浸漬し、取り出してから一昼夜室温にて放置し、さらにドライヤーで温風をあてたところ白色不透明のシート状物を得た。この混練物1-2から得たシート状物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、図4に示すような構造になり、1-3から

得たシート状物は図3に示すような構造になっていた。そして、実施例2に示したシリコーンボールによる多孔質体の性能試験を行ったところ、シリコーンボールは透過せずに水だけがフラスコ7に溜った。

【0018】

【実施例2】室温にて加圧ニーダーで、液剤を100重量部、ニップシールLPを50重量部からなる7種類の混練物を得た。なお、7種類の混練物に使用した液剤は表2に示した通りである。そして、上記混練物150重量部とTHV200(100重量部)を約160℃に温度調節した二本ロールで混合したが、このときの混練状況は表2に示した通りであった。

【0019】

【表2】

混練物	2-1	2-2	2-3	2-4 (1-2)	2-5	2-6	2-7
液 剤	パラフィン	n-ヘキサン	DOA	DOP	アジピン酸 ダイオキソステル	DEP	DMP
商 品 名	H C-20	n-ヘキサン	DOA	DOP	P N-250	DEP	DMP
メーカ	三井石油 化学工業	関東化学	協和発酵	協和発酵	旭電化工業	協和発酵	協和発酵
液剤のSP値	6.7	7.9	8.6	8.9	9.3	9.9	10.5
混練状況	混合できず	混合できず	混合可能	混合可能	混合可能	混合可能	混合可能

【0020】ロール混練の結果、混練物2-3、2-4、2-5、2-6、2-7からは、厚さが約1mmの半透明なシート状物を得た。得られたシート状物を、室温でバットに入れたトルエンに3時間浸漬し、取り出してから一昼夜室温にて放置し、さらにドライヤーにて温風をあてたところ白色不透明のシート状物を得た。そして、シリコーンボールによる多孔質体の性能試験を行った。

(多孔質体の性能試験方法) 実施例1及び実施例2により得た多孔質体を直径49mmの円盤状に切り取ってこれを試験片5とし、図5に示す装置に組み込んで評価した。これについて詳細は次の通りである。試験片5をホルダー4に沪紙6と共に組み込んだ。一方、平均粒径

0.5μmのシリコーンボール：トスパール105(東芝シリコン社製 商品名)の10%分散水を上方から注ぎ、シリコーンボールと水の通過状況を観察し、下記の基準で評価した。

A：水だけがフラスコ7に溜まった。……合格

B：水とシリコーンボールとがフラスコ7に溜まった。

……不合格

C：水もシリコーンボールもフラスコ7に溜まらない。

……不合格

多孔質体の性能試験の結果は、表3の通りであった。

【0021】

【表3】

多孔質体	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
試験の評価	測定不可能	測定不可能	A	A	A	A	A

【0022】上記より、本発明の多孔質体(混練物2-3、2-4、2-5、2-6、2-7からのシート状物)は、内部の空隙が複雑な構造をし、孔径が0.5μm以下であるフッ素系高分子からなる多孔質体を得ることが確認できた。

【0023】

【実施例3】THV200を100重量部、DEPをx重量部(xは6水準：x=0、10、100、200、300、400)及びシリカ粒子(ニップシールLP)

をy重量部(yは6水準：y=0、5、15、20、50、100、200)からなる30種類の配合を、約160℃に温度調節した二本ロールで混合したが、このときの混練状況は表4に示した通りであった。なお、DEPとシリカ粒子はあらかじめ室温のニーダーで混練して混合物としてから二本ロールに投入した。

【0024】

【表4】

DEPの添加量 (重量部) シリカの添加量 (重量部)	0	10	100	200	300	400
0	○	○	×	—	—	—
5	○	○	×	×	—	—
15	○	○	○	○	×	—
50	○	○	○	○	○	×
100	○	○	○	○	×	×
200	×	×	×	×	×	×

○……混練物が得られた配合

×……混練物が得られなかった配合

—……混練中止

【0025】そして、上記の混練結果で良好であった配合（表4で○と記載されている配合）をプレス成形して厚さが約1mmの透明あるいは半透明なシート状物を得た。得られたシート状物を、室温にてバットに入れたトルエンに3時間浸漬し、取り出してから一昼夜室温にて放置し、さらにドライヤーにて温風をあてたところ白色

不透明のシート状物を得た。そして、実施例2に記載した方法のシリコンボールによる多孔質体の性能試験（評価基準も実施例2に記載した通り）を行ったところ、表5に示した通りの結果であった。

【0026】

【表5】

DEPの添加量 (重量部) シリカの添加量 (重量部)	0	10	100	200	300	400
0	C	C	—	—	—	—
5	C	C	—	—	—	—
15	C	C	A	A	—	—
50	C	C	A	A	A	—
100	C	A	A	A	—	—
200	—	—	—	—	—	—

【0027】以上の結果、本発明による処方（THV100重量部、液剤5～300重量部、酸化けい素化合物10～150重量部）による配合のみから多孔質体を得られた。

【0028】

【実施例4】THVのペレット：THV200及びTHV500（いずれも住友スリーエム社製 商品名）50重量部ずつ、アジピン酸ポリエステル系液剤：PN-220（旭電化工業社製 商品名）100重量部、ニップシールLP50重量部を、室温にて容器中で攪拌してペレットが分散された粘土状の混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機に手投入により供給して円筒状の成形物を得た。得られた混練物を切開したところシート状になり、これを室温でバットに入れたトルエンに3時間浸漬し、取り出してから一昼夜室温で放置し、さらにドライヤーで温風をあてたところ白色不透明のシート状物を得た。このシート状物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、図3に示すような構造になっていた。そして、

シリコンボールによる多孔質体の性能試験を行った。そして、実施例2に示したシリコンボールによる多孔質体の性能試験を行ったところ、シリコンボールは透過せずに水だけがフラスコ7に溜った。

【0029】

【比較例1】室温にて加圧ニーダーで、DOP100重量部とニップシールLP50重量部とからなる実施例1で使用した粘土状の混練物を約180℃に温度調節した二本ロールで、PVDF：6000HD（アトケムルジャパン社製 商品名）100重量部と上記混練物150重量部を混合分散して、厚さが約1mmの半透明なシート状物を得たが、すぐに割れて次工程に進めなかった。

【0030】

【比較例2】室温にて加圧ニーダーで、DOP100重量部とニップシールLP50重量部とからなる実施例1で使用した粘土状の混練物を約180℃に温度調節した二本ロールで、PVDF：6000HD（アトケムルジャパン社製 商品名）100重量部と上記混練物150

重量部を混合分散して、厚さが約1mmの半透明なシート状物を得たが、すぐに割れて次工程に進めなかった。得られたシート状物を、室温でバットに入れたトルエンに3時間浸漬し、取り出してから一昼夜室温で放置し、さらにドライヤーで温風をあてたところ白色不透明のシート状物を得たが、すぐに割れて評価ができなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、複雑な構造の空隙をもつフッ素樹脂多孔質体を工業的に量産することができる。従って、二次電池のように、多孔質体を介した双方の液相の間で化学反応が起こる場合に最適である、上記構造の多孔質体に対する需要増大に対処することができる。また、本発明の多孔質体は、耐薬品性や長期耐久性等の卓越した特性をもつフッ素樹脂の長所が生かされるので、従来の多孔質体では使用に堪え得なかった箇所にも十分に使用でき、広い応用面を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼結法により得た多孔質体の構造を例示した模

式図である。

【図2】可溶性粉末を用いた抽出法により得た多孔質体の構造を例示した模式図である。

【図3】高分子と相溶性が良い液剤を用いた抽出法により得た多孔質体の構造を例示した模式図である。

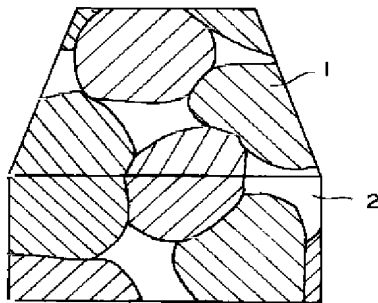
【図4】高分子と相溶性が低い液剤を用いた抽出法により得た多孔質体の構造を例示した模式図である。

【図5】多孔質体の性能試験に使用した装置を例示した模式図である。

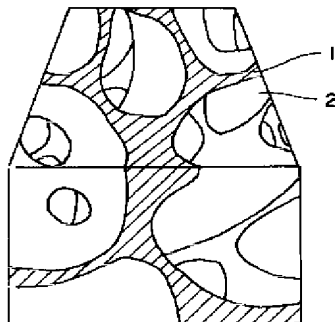
【符号の説明】

- 1 高分子
- 2 空隙
- 3 粒子
- 4 ホルダー
- 5 試験片
- 6 沪紙
- 7 フラスコ

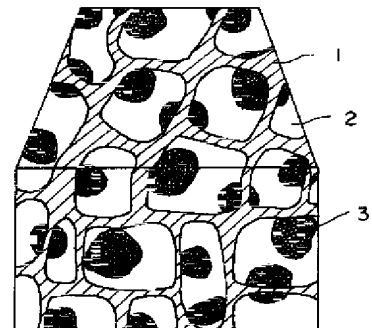
【図1】



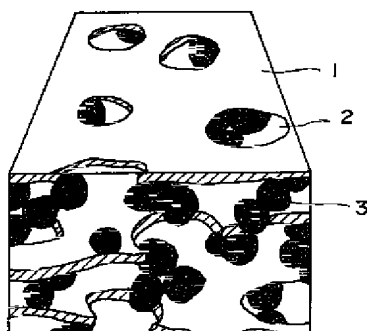
【図2】



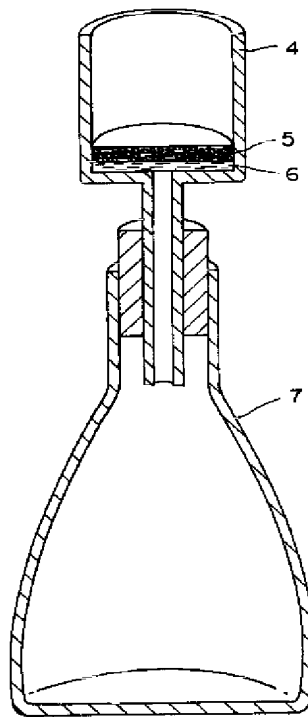
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I		技術表示箇所
C O 8 L 27/16	K J J		C O 8 L 27/16		K J J
27/18	K J J		27/18		K J J
27/20	K J J		27/20		K J J